

滇重楼地上部分的配糖体

陈昌祥 张玉童* 周俊

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

摘要 从滇重楼 *Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanensis* (Fr.)H-M. 地上部分, 分离出 4 个微量的配糖体, 经光谱分析和化学降解证明其化学结构分别为 25S-异钮替皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 4)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基(A), 26- β -D-葡萄糖吡喃糖基-组替皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 4)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基(B), 山奈酚-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖基(C), 7-O- α -L-鼠李吡喃糖基-山奈酚-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖基(D).

关键词 滇重楼, 百合科, 甾体皂甙, 山奈酚甙

THE GLYCOSIDES OF AERIAL PARTS OF PARIS POLYPHYLLA VAR. YUNNANENSIS

CHEN Chang-Xiang, ZHANG Yu-Tong, ZHOU Jun

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Isolation and structural elucidation of four glycosides (A-D) from the aerial parts of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* (Fr.)H-M. On the basis of spectroscopic and chemical evidences, the structures of four glycosides were established as 25S-isonuatigenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 4)]- β -D-glucopyranoside (A), 26-O- β -D-glucopyranosyl-nuatigenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 4)]- β -D-glucopyranoside (B), kaempferol-3-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (C), 7-O- α -L-rhamnopyranosyl-kaempferol-3-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (D).

Key words *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*, Liliaceae, Steroidal saponins, Kaempferol glycosides

我们已报道从滇重楼 *Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanensis* (Fr.)H-M.地上部分分离鉴定了 13 个甾体皂甙^[1-4]。本文报道 4 个配糖体化合物, 甾体皂甙 A, B 和黄酮甙 C, D 的化学结构。

甙 A (XIV): 甲醇中无色针晶。mp 200—204℃(分解)。FAB-MS 给出分子量 $M^+ = 884$, 分子式 $C_{45}H_{72}O_{17}$ 。EI-MS m/z 155, 说明 F 环存在一个羟基。A 的 ^{13}C NMR 提示, 其甙元部分的化学位移

基上。以上数据证明甙 B 的化学结构为 26- β -D-葡萄吡喃糖基-纽替皂甙元-3-O- β -D- α -L-鼠李吡喃糖基 (1 \rightarrow 2) [α -L-鼠李吡喃糖基 (1 \rightarrow 4)]- β -D-葡萄吡喃糖甙。

甙 C(V III): 甲醇中黄色针状。FAB-MS=610, 分子式 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。FeCl₃ 和 Mg-HCl 试验为正反应。该甙经酸水解后分离得甙元 C₁。C₁ 为黄色针晶, ¹H NMR: δ 6.19, 6.43 各 1-H, d, J=2.0Hz 为 C₆-H 和 C₈-H; 6.92, 8.03 各 2-H, d, J=8.8Hz 分别为 C'₃-H, C'₅-H 和 C'₂-H, C'₆-H。EI-MS m/z 153(C₇H₅O₄)⁺, 121(C₇H₅O₂)⁺和 93(C₆H₄O)⁺, 说明该甙 A 环 C₅, C₇ 位, B 环 C'₄ 位均有羟基取代。C₁ 的 ¹³C NMR(见表 1)亦指示甙元为山奈酚。甙 C 水解液经 TLC 检查出葡萄糖。对比甙 C 和甙元 C₁ 的 ¹³C NMR: C₃ 高场位移 2.33 ppm, 而 C₂ 低场位移 9.69 ppm, C₄, C₁₀ 分别低场位移 1.51, 1.0 ppm 证实, 甙 C 的 C₃ 位被糖甙化。而糖部分的 ¹³C NMR 指示连有两分子葡萄糖, 内侧葡萄糖的 C₆ 位低场, 位移达 6.0 ppm, 必连有另一分子葡萄糖。FAB-MS m/z M⁺-(glc-glc.)=285 也得以证实。以上数据说明甙 C 的化学结构为: 山奈酚-3-O-葡萄吡喃糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄吡喃甙。

表 1 甙元部分的¹³C NMR 的化学位移(δ , ppm)

Table 1 ¹³C NMR chemical shifts of aglycone δ (ppm)

碳序	A ₁	A	B ₁	B	C ₁	C	D	碳序
1	37.86	37.55	37.72	37.36				
2	31.86	30.19	31.68	30.09	146.79	156.48	157.14	2
3	71.29	78.20	71.42	78.35	135.58	133.25	133.65	3
4	43.47	40.54	43.72	40.50	175.83	177.34	177.67	4
5	142.07	140.91	141.95	140.82	160.67	161.14	160.95	5
6	121.93	120.80	120.43	121.75	98.15	98.69	98.61	6
7	32.61	32.36	32.57	32.24	163.82	164.18	161.79	7
8	32.13	31.75	32.35	32.13	93.42	93.70	94.80	8
9	50.55	50.39	50.43	50.41	156.15	156.48	156.12	9
10	37.09	37.18	37.10	37.09	103.01	104.01	105.83	10
11	21.26	21.15	21.12	21.07	121.65	120.85	120.82	1'
12	40.04	39.91	38.98	38.93	129.43	130.86	131.14	2'
13	40.59	39.02	40.01	39.82	115.37	115.27	115.27	3'
14	56.87	56.73	56.40	56.46	159.13	159.86	160.16	4'
15	32.39	32.28	32.33	32.24	115.37	115.06	115.27	5'
16	81.41	81.39	80.92	80.98	129.43	130.86	131.14	6'
17	63.10	63.05	62.67	62.70				
18	16.41	16.36	16.12	16.13				
19	19.63	19.43	19.43	19.36				
20	42.08	42.05	38.54	38.60				
21	15.10	15.13	15.07	15.08				
22	109.58	109.60	120.93	120.90				
23	27.89	27.90	33.02	33.10				
24	33.82	33.84	33.80	33.77				
25	66.00	66.00	84.10	83.90				
26	69.85	69.84	70.31	70.38				
27	26.85	26.92	24.25	24.29				

甙 D(I X): 甲醇中黄色针晶。FAB-MS M⁺=756 分子式 C₃₃H₄₀O₂₂。甙 D 经酸水解, TLC 对照甙元为 C₁。水解母液检查出葡萄糖和鼠李糖。其比例为 2:1。对比甙 D 和甙 C 的 ¹³C NMR: 两个甙的甙元部分的化学位移值, 除甙 D 的 C₇ 向高场位移 2.39 ppm, C₈ 和 C₁₀ 分别向低场位移 1.10 ppm 和 1.82 ppm

外, 基本一致, 提示 C_7 也已甙化。糖部分的化学位移值甙 C 和 D 的 C_3 连糖一致。显然 C_7 位连有一分子鼠李糖。FAB-MS m/z $M^+-(\text{glc}-\text{glc})=431$, $\text{glc}-\text{glc}=325$ 的碎片质量支持两分子葡萄糖以直连存在, 故 C_7 连一分子鼠李糖, 以上数据证明甙 D 的化学结构为: 7-O- α -L-鼠李吡喃基-山奈酚-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

表 2 糖部分的 ^{13}C NMR 的化学位移(δ , ppm)Table 2 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moieties (δ , ppm)

碳序	aculeat isode A	A	B	碳序	C	D
3-glc.				3-glc		
1	100.2	100.34	100.22		101.07	101.06
2	79.0	78.91	79.06		74.08	74.20
3	76.6	76.69	76.64		76.48	76.54
4	77.8	77.90	77.98		69.78	69.89
5	78.1	77.96	78.21		76.25	76.36
6	61.4	61.40	61.39		68.03	68.06
—rha				—glc		
1	101.8	102.04	101.87		103.08	103.16
2	72.5	72.84	72.69		73.39	74.20
3	71.6	72.51	71.63		76.55	76.62
4	73.6	74.16	73.69		69.48	70.38
5	69.3	69.49	69.36		76.48	76.49
6	18.3	18.47	18.32		60.82	60.94
—rha				7—rha		
1	102.7	102.96	102.77			99.46
2	72.5	72.73	72.53			70.38
3	72.2	72.51	72.28			70.14
4	73.9	73.91	73.95			71.75
5	70.3	70.47	70.38			69.89
6	18.4	18.62	18.48			17.95
26-glc						
1	105.1		105.11			
2	75.1		75.18			
3	78.1		78.35			
4	72.2		72.28			
5	78.1		78.21			
6	62.4		62.42			
glc. glucopyranosyl		A ₁ , B ₁ , A and B in C ₅ D ₅ N				
rha. rhamnopyranosyl		C ₁ , C and D in (CD ₃) ₂ SO				

实验部分

微量熔点仪测定熔点, 温度未经校正。IR 使用 P-E-577 型测试。 ^{13}C NMR, ^1H NMR 使用 Bruker-400, 以 TMS 为内标, 重氢吡啶为溶剂, 测试 A 和 B。二甲亚砜为溶剂测试 C 和 D。化学位移值 δ , ppm. FAB-MS 使用 VG Autospec 3000 质谱仪测定。TLC 溶剂系统(1)CHCl₃-MeOH-H₂O(8:2:0.1 7:3:0.5, V/V) (2)石油醚-乙酸乙酯(4:6, V/V) (3)CHCl₃-MeOH-Me₂CO-H₂O 3:3:3:1, V/V)

(4) MeOH-H₂O(8:2, V/V). 显色剂(1)7% H₂SO₄ 50% EtOH 喷雾加热。(2)邻苯二甲酸苯胺。(3) AlCl₃

滇重楼地上部分采自云南省宣威、罗平。甲醇提取物经 D-101 树脂, 75% EtOH 洗脱所得第二, 第三馏分经硅胶柱层析, 溶剂系统①洗脱得甙 A, 172 mg 和 B 162 mg 90% EtOH 洗脱 D-101 树脂经硅胶柱层析, 溶剂系统①洗脱得甙 C, 47 mg 和 D 152 mg。分离得甙 A(XIV), B(XV), C(VIII), D(IX)。

甙 A(XIV) 甲醇中无色针状。mp. 200—204℃ (分解)¹³C NMR 见表 1.2. ¹H NMR 0.86(3H, s, C₁₈-H₃), 1.07(3H, s, C₁₉-H₃), 1.11(3H, d, J=6.2Hz, C₂₁-H₃), 1.20(3H, s, C₂₇-H₃), 1.67(3H, d, J=6Hz, rha-C₆-H₃), 1.80(3H, d, J=6Hz, rha-C₆-H₃), 3.74(1H, d, J=11.28Hz, C₂₆β-H), 3.96(1H, d, J=11.36Hz, C₂₆α-H), 4.99(1H, d, J=7.7Hz, glc-C₁-H). FAB-MS: m/z M⁺=884, C₄₅H₇₂O₁₇, 745(M-rha.)⁺, 597(M-2rha.)⁺, 413(C₂₇H₄₁O₄)⁺。

甙 A 酸水解得甙元 A₁: 取甙 A 50 mg 用 2 mol/L 盐酸, 50% EtOH-H₂O 25 mL, 加热回流水解 4 h, 常法处理。用硅胶柱层析使用溶剂(2)从 6:4-4:6 洗脱得甙元 A₁, 甲醇中无色针晶, mp 257—259℃. ¹³C NMR 见表 1.2. ¹H NMR 0.93(3H, s, C₁₈-H₃), 1.09(3H, s, C₁₉-H₃), 1.19(3H, d, J=7Hz, C₂₁-H₃), 1.22(3H, s, C₂₇-H₃), 3.69(1H, dd, J=11.24, 2.22Hz C₂₆β-H), 3.93(1H, d, J=11.24Hz, C₂₆α-H), 4.60(1H, m, C₁₆-H). EI-MS: M⁺=430(C₂₇H₄₂O₄)⁺, 155(C₉H₁₅O₂)⁺。水解液 AgNO₃ 中和后 TLC 鉴定糖, 与已知糖对照, 用溶剂(3)显色剂(2), 葡萄糖和鼠李糖(1:2)。

甙 B(XV) 甲醇中无色针状。IR_{vcm}⁻¹: 3300—3500, 1630, 1100—1000, 910, 870, 840, 810, mp 205—207℃. ¹³C NMR 见表 1-2. ¹H NMR: 0.81(3H, s, C₁₈-H₃), 0.99(3H, s, C₁₉-H₃), 1.10(3H, d, J=6.6Hz, C₂₁-H₃), 1.39(3H, s, C₂₇-H₃), 1.60(3H, d, J=6Hz, rha-C₆-H₃), 1.74(3H, d, J=6Hz, rha-C₆-H₃), 4.53(1H, d, J=6.8Hz, glc-C₁-H), 4.88(1H, d, J=6.6Hz, glc-C₁-H). FAB-MS: M⁺=1046。

甙 B 按甙 A 方法酸全水解经硅胶层析分得甙元 A₁ 和 B₁. mp 211—214℃. ¹³C NMR 见表 1. ¹H NMR 0.80(3H, s, C₁₈-H₃), 0.99(3H, J=7H, C₂₁-H₃), 1.03(3H, s, C₁₉-H₃), 3.51(2H, d, J=11.04Hz C₂₆-H), 4.46(1H, m, C₁₆-H), EI-MS: M⁺=430, 412(C₂₇H₄₀O₃)⁺, 399(C₂₆H₃₉O₃)⁺, 300(C₂₁H₃₂O)⁺, 282(C₂₁H₃₀)⁺, 271(C₁₉H₂₇O)⁺, 253(C₁₉H₂₅)⁺, 155(C₉H₁₅O₂)⁺。TLC 对照另一甙元为 A₁ 溶剂系统②水解液按甙 A 方法检查出葡萄糖和鼠李糖(1:1)。

甙 B 酶解: 取甙 B 10mg 溶于水中, 在 PH=4 时, 加入 β-glucosidase 4 mg, 40℃ 搅拌下反应 4 h, 过滤沉淀, 水洗。抽干沉淀物经甲醇重结的得甙 A, 母液检查出葡萄糖。

甙 C(VIII): 甲醇中黄色针状。mp 198—200℃ FAB-MS: M-1=609. FAB-MS: M+1=611. M⁺=610(C₂₇H₃₀O₁₆)⁺, M⁺-(glc.)=447(C₂₁H₁₉O₁₁)⁺, M⁺-(glc.-glc.)=285(C₁₅H₉O₆)⁺. ¹³C NMR(表 1.2). ¹H NMR: δ4.08(1H, d, J=7.7Hz, glc₁-H), 5.49(1H, d, J=7.2Hz, glc₁-H), 6.18(1H, d, J=2.0Hz, C₆-H), 6.41(1H, d, J=2.0Hz, C₈-H), 6.88(2H, d, J=8.9Hz, C'₃-H, C'₅-H), 8.02(2H, d, J=8.9Hz, C'₂-H, C'₆-H)。

甙 D(IX): 甲醇中黄色针状。mp 204—207℃ FAB-MS M-1=755. FAB-MS M+1=757, M⁺=756(C₃₃H₄₀O₂₀)⁺, M⁺-(rha)=609(C₂₇H₂₉O₁₆)⁺, M⁺-(glc.)=593(C₂₇H₂₉O₁₅)⁺, 609-(glc.)+H=447(C₂₁H₁₉O₁₁)⁺, (glc.-glc)⁺=325(C₁₂H₂₁O₁₀)⁺, M⁺-(glc.-glc)=431(C₂₁H₁₉O₁₀)⁺, 431-(rha.)+H=285(C₁₅H₉O₆)⁺. ¹³C NMR (见表 1.2). ¹H NMR: δ1.13(3H, d, J=6.2Hz, rha.C₆-H₃), 4.03(1H, d, J=7.6Hz, glc₁-H), 5.37(1H, d, J=7.2Hz, glc₁-H), 5.53(1H, br.s, rha C₁-H), 6.42(1H, d, J=2.2Hz, C₆-H), 6.75(1H, d, J=2.2Hz, C₈-H), 6.88(2H, d, J=8.8Hz, C'₃-H, C'₅-H), 8.05(2H, d, J=8.8Hz, C'₂-H)。

甙 C 和 D 的酸水解: 取甙 C 50 mg, 甙 D 10 mg 分别溶于 1.5 mol/L H₂SO₄ 甲醇于中回流水解 2 h, 过滤沉淀物, 硅胶柱层析溶剂(1)洗脱得甙元 C₁。甲醇中黄色针状。甙 D 水解物 TLC 对照, 溶剂

(1), (5)同 C_1 Rf 值一致。水解于分别中和后 TLC 对照: 溶剂(3), 甙 C 的水解液含 D-glucose Rf0.42。甙 D 的水解液含 D-glucose Rf0.42, L-rhamnose Rf0.69, 比例 2:1。

C_1 : mp 277—279℃. EI-MS $M^+ = 286$, $(C_{15}H_{10}O_6)^+$, $M^+ - CO = 258(C_{14}H_{10}O_5)^+$, $A_1 + H = 153(C_7H_5O_4)^+$, $B_2^+ = 121(C_7H_5O_2)^+$, $B_2^+ - CO = 93(C_6H_5O)^+$. ^{13}C NRM 见表 1. 1H NMR: δ 6.19(1H, d, $J = 2.0$ Hz, C_6-H), 6.43(1H, d, $J = 2.0$ Hz, C_8-H), 6.92(2H, d, $J = 8.8$ Hz, C'_3-H , C'_5-H), 8.03(2H, d, $J = 8.8$ Hz, C'_2-H , C'_6-H).

致谢 本实验中的波谱数据, 均由本室物理仪器组测定。

参考文献

- [1] 陈昌祥, 连红兵, 李运昌等. 滇重楼种子中的甾体皂甙. 云南植物研究, 1990, 12(4): 452.
- [2] 陈昌祥, 周俊, 张玉童等. 滇重楼地上部分的甾体皂甙. 云南植物研究, 1990, 12(3): 323—329.
- [3] 陈昌祥, 周俊. 滇重楼的两个新甾体皂甙元. 云南植物研究, 1992, 14(1): 111—113.
- [4] Chen Chang-xiang, Zhou Jun, Hiromichi Nagasawa, *et al.* Two minor steroidal saponins from the aerial parts of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*. *Acta Botanica Yunnanica*, 1995, 17(2): 215—220.
- [5] Francesca Faini, Rene Torres and Mariano Castillo. (25R)-Isonuatigenin an Unvsval steroidal sapogenin from *Vestia lycioides*. *Phytochemistry*, 1984, 23(6): 1301—1303.
- [6] Saijo R Chiaki Fuke, Kotaro Murakami *et al.* Two steroidal glycosides, aculeatiside A and B from *Solanum aculeatissimum*. *Phytochemistry*, 1983, 22(3): 733—736.

* * * * *

《云南植物研究》植物化学论文作者须知

为使本刊植物化学论文格式规范化, 除按本刊征稿简则外, 另补充如下规定, 务请作者参阅本规定撰写论文。

1. 研究论文及简报的基本格式参照本刊 1995《年(17卷)第3—4期》。
2. 植物材料应附正确的拉丁学名、产地、数量和制备方法。
3. 化学结构图须另页绘制, 基团标注无误, 在文稿内注明插图位置。常见化合物的结构不必给出。表插入文中适当位置, 图表应附相应的英文。
4. 参考文献按出现的先后顺序在文中注明, 著录格式见本刊“征稿简则”, 其中, 英文期刊名的缩写参照 CA, 但不加点, 不可随意缩写, 如: *Phytochem* (正确为 *Phytochemistry*), *Tetra* (正确为 *Tetrahedron*)。
5. 实验部分必须简明扼要, 但要使实验化学家能够据此重复出该实验, 可以省略的一些实验细节: (1) 常规衍生物(如乙酰化物)的制备方法; (2) 化合物分离的细节, 如装柱, TLC 板, 柱子及分馏的大小等; (3) 仪器(不包括型号)及化学试剂的商业来源。
6. 新化合物采用 IUPAC 命名规则给出一个完整的系统名, 若有必要可再取一个得体的俗名。文中化合物第一次出现时若注有编号, 下文均以编号代表。

(下转 482 页)